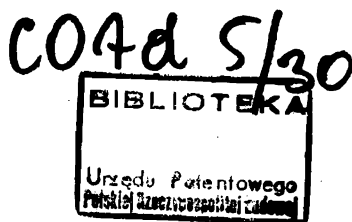


Opublikowano dnia 26 września 1959 r.



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 42394

Kl. 12 o, 7/03

Instytut Farmaceutyczny \*)

Warszawa, Polska

### Sposób wytwarzania semikarbazonu 5-nitrofurfuralu

Patent trwa od dnia 17 sierpnia 1957 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania semikarbazonu 5-nitrofurfuralu. Związek ten charakteryzuje się silnym działaniem bakteriobójczym i bakteriostatycznym i ma szerokie zastosowanie w medycynie, weterynarii oraz jako środek konserwujący w przemyśle spożywczym.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania semikarbazonu 5-nitrofurfuralu polegają na kondensacji semikarbazynu lub jego soli z dwuocetanem 5-nitrofurfuralu. Sposoby te są przedmiotem np. patentów brytyjskich nr nr 620888 i 649027. Wspólną wadą znanych sposobów są wysokie koszty wytwarzania, wynikające z kosztownego podstawowego surowca — dwuocetanu 5-nitrofurfuralu, który otrzymuje się z furfuralu przy bardzo dużym zużyciu bezwodnika octowego.

Znane jest otrzymywanie semikarbazonu 5-nitrofurfuralu ze znacznie tańszego i bardziej do-

stępnego 5-nitrofurfuraldoksymu, przez bezpośrednie działanie chlorowodorkiem semikarbazynu na 5-nitrofurfuraldoksym w roztworze alkoholowym bez dodawania katalizatora (Nenitzescu i Bucur, Bull. St. Acad. R.P.R.), przy czym uzyskuje się produkt z wydajnością nie przekraczającą 65%, albo poprzez działanie azotynem sodowym na 5-nitrofurfuraldoksym, a następnie poddawaniu otrzymanego 5-nitrofurfuralu kondensacji z chlorowodorkiem semikarbazynu (Nenitzescu i Bucur, Rev. Chim. 1,155 1956), przy czym uzyskuje się wydajność semikarbazonu około 85%.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie semikarbazonu 5-nitrofurfuralu na skalę przemysłową, z wysoką wydajnością i odpowiednią czystością, umożliwiającą stosowanie go jako środka leczniczego, przy równoczesnym zmniejszeniu zużycia rozpuszczalników organicznych stosowanych jako środowiska reakcji.

Stwierdzono, że proces kondensacji 5-nitrofurfuraldoksymu z semikarbazynem lub dowolną jego solą przebiega łatwo i z wysoką wydajnością, gdy mieszaninę odpowiednich ilości

\*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Zdzisław Rybakow i mgr inż. Jerzy Lange.

ci 5-nitrofurfuraldoksymu i semikarbazydu lub dowolnej jego soli ogrzewa się w środowisku rozcieńczonego alkoholu, o stężeniu przekraczającym 75%, w obecności mocnego kwasu mineralnego, ułatwiającego hydrolizę oksymu. Nie można stosować tu kwasu azotowego, który utlenia pierścień furanowy.

Oczyszczanie otrzymanego surowego semikarbazonu 5-nitrofurfuralu, pozwalające na uzyskanie produktu odpowiadającego wymogom stawianym dla preparatu leczniczego, odbywa się drogą krystalizacji. Krystalizacja ta może być prowadzona z rozmaitych rozpuszczalników, np. alkoholu etylowego, propylowego i butylowego, kwasu octowego lodowatego oraz rozcieńczonego N-metyloacetamidu, eteru metylowego, glikolu etylowego (Cellosolve).

Przykład I. Do ogrzanej do temperatury 80° mieszaniny 312 g 5-nitrofurfuraldoksymu, 6600 ml wody, 850 ml alkoholu etylowego i 346 g stężonego kwasu siarkowego dodaje się 350 g siarczanu semikarbazydu. Mieszaninę tę ogrzewa się przy stałym mieszanii pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny w temperaturze 80—90°. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej, odsącza się osad semikarbazonu 5-nitrofurfuralu, przemywając go początkowo znaczną ilością wody, następnie zaś niewielką ilością alkoholu etylowego. Produkt suszy się w temperaturze

70—80°. Otrzymuje się około 375 g surowego semikarbazonu o temperaturze topnienia 233—236°, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 170 g chlorowodoru semikarbazydu rozpuszcza się w 5000 ml wody i dodaje 260 g stężonego kwasu siarkowego. Roztwór podgrzewa się do 80° i w tej temperaturze dodaje się roztwór 234 g 5-nitrofurfuraldoksymu w 630 ml alkoholu etylowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się przy stałym mieszanii pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny w temperaturze 80—90° i dalej postępuje jak opisano w przykładzie I.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania semikarbazonu 5-nitrofurfuralu przez kondensację 5-nitrofurfuraldoksymu z semikarbazydem lub jego solami, znamieny tym, że proces kondensacji prowadzi się w środowisku rozcieńczonego alkoholu etylowego o stężeniu nie przekraczającym 75% w obecności mocnego kwasu mineralnego, z wyłączeniem kwasu azotowego.

Instytut Farmaceutyczny

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel,  
rzecznik patentowy